

Laid-Open Number : 58-216109

Laid-Open Date : December 15, 1983

Application Number: 57-99643

Application Date : June 10, 1982

Int. Class Number : A61K 7/00

Name of Applicant : Pola Chemical Industry KK.

1. Title of the Invention

Dry film-like cosmetic material and a laminate film-like cosmetic material

2. Scope of the Claims for Patent

1. A dry film-like cosmetic material having a film thickness of from 10 μ m to 1 mm, prepared by forming a thin film made of a paste-like composition in which at least one of pharmaceutical ingredients or skin-conditioning ingredients is blended in a base agent mainly comprising a water soluble polymer having a film-forming performance and water, then drying the same.

2. A laminate film-like cosmetic material comprising a laminate having a thickness of from 50 μ m to 200 μ m, formed by uniformly coating a paste-like composition in which at least one of pharmaceutical ingredients or skin-conditioning ingredients selected from ascorbic acids or enzymes is blended in a base agent mainly comprising a water soluble polymer having a film-forming performance and water, and then drying the same.

3. A dry film-like cosmetic material as defined in claim 1, and a laminate film-like cosmetic material as defined in claim 2, wherein the water soluble polymer is α -1,6-maltotriose.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention concerns a novel cosmetic material, more specifically, it relates to a dry film-like cosmetic material and a laminate film-like cosmetic material, in which pharmaceutical ingredients or skin-containing ingredients such as ascorbic acids or enzymes are blended in a stable state.

Ascorbic acids are extremely unstable to heat and lights, easily oxidized and lose their Vc activity with lapse of time when they are used as an ingredient of a base agent for a cosmetic material and can not exhibit their original effects. In particular, the tendency is extremely vigorous in cosmetics containing much water content, so that deterioration or malodor is caused by the decomposition, which is undesirable as cosmetics. Therefore, there has been attempted their stabilization by forming them into various kinds of derivatives such as of higher fatty acids and phosphoric acids, but the purpose thereof has not been attained sufficiently yet at present. Although the stabilization of them is sometimes attempted by powderizing and packaging them individually, but a procedure of mixing them

with water or lotion is necessary, which is extremely troublesome and not suitable. Enzymes also have a limit in the stability relative to heat and the pH region, and tend to be deactivated in ordinary cosmetics. Although there is a microcapsulated product, as an improved state, it tends to be deactivated in the presence of other cosmetic materials, which is not suitable to be used as a cosmetic material.

The present inventors have accomplished a novel dry film-like cosmetic material and a laminate film-like cosmetic material which have overcome the drawbacks with respect to the stability of the ascorbic acids or enzymes, and have a form convenient to use.

Namely, the present invention relates to a dry film-like cosmetic material having a film thickness of from $10\mu\text{m}$ to 1 mm , prepared by forming a thin film made of a paste-like composition in which at least one of pharmaceutical or skin-conditioning ingredients is blended in a base agent mainly comprising a water soluble polymer having a film-forming performance and water.

Further, the present invention also relates to a laminate film-like cosmetic material comprising a laminate having a thickness of from $50\mu\text{m}$ to $200\mu\text{m}$, formed by uniformly coating a paste-like composition in which at least one of pharmaceutical or skin-conditioning ingredients selected from ascorbic acids or enzymes in a base agent

mainly comprising a water soluble polymer having a film-forming performance and water so as to form a thin film on a support, and then drying the same.

A vehicle as the water soluble polymer to be applied to the present invention includes, natural water soluble polymers typically represented by starches, mannan, galactan, sodium alginate, dextran (α -1,6-glycoside), α -1,6-maltotriose, gelatin, and casein; semisynthetic water soluble polymers typically represented by methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose and carboxymethyl cellulose; and synthetic water soluble polymers such as polyvinyl alcohol, sodium polyacrylate, and polyethylene oxide. α -1,6-maltotriose is suitable, among them, with a view point of solubility of the vehicle itself to water, dispersion-stability of the ascorbic acids and enzymes in the base agent, safety of the vehicle itself and a film-forming property thereof when put into a thin film.

In addition, the pharmaceutical ingredients or the skin-conditioning ingredients to be blended into the base agent include ascorbic acids, more specifically, salts such as sodium, potassium, calcium and magnesium of the ascorbic acids; each of ester derivatives such as with phosphoric acid, acetic acid, lauric acid, palmitic acid and stearic acid on 2- or 3- positioned OH group of ascorbic acids. They are blended in a dissolved or dispersed state. The

enzymes include a protease as a proteolytic enzyme and a lipase as a hydrolase.

The ascorbic acids or enzymes selected above may be one or more ascorbic acids or one or more enzymes, or a blend of combination of one or more ascorbic acids and one or more enzymes. The blending amount of the ascorbic acids can be ^{based on a dried film} within a range from 0.1 to 10%, as a final content, while taking their effect into consideration, but a range from 0.5 ^{based on a dried film} to 2% is suitable in order to provide an optimum effect which is effective with no loss. In addition, the enzyme can be blended, in the same manner, in an amount within a range from 0.001 to 3% based on a dried film to provide effects, and a range from 0.02 to 0.5% based on a dry film ^{ordinarily} is preferable as ^a ~~an~~ ordinary cosmetic ^{material}.

The appropriate amount of the selected ascorbic acids and enzymes are dissolved or dispersed in a base agent mainly comprising the vehicle selected from the water soluble polymer group and water to obtain a paste-like composition. In this case, the blending ratio of the vehicle to water can be from 99 to 50% of water based on from 1 to 50% of the vehicle, a ratio from 95 to 75% of water based on from 5 to 25% of vehicle is preferable with a view point of the viscosity and the handlability upon forming a film. The obtained paste-like composition is formed into a thin film, for example, by a casting method or the like, and dried

under a reduced pressure at about lower than 40°C. The thickness of the thin film obtained here is preferably from 10 μ m to 1 mm with a view point of maintaining the stretchability and the strength of the film. In the same manner, the paste-like composition is coated on a soft support made any of materials such as paper, glassine, polyethylene, polypropylene, polyester, acetyl cellulose by a coating method represented by a paper casting method, deep coating method, roll-coating method or a knife coating method, then dried under a reduced pressure at about lower than 40°C to form a thin film. The thickness of the support in this case is preferably from 50 μ m to 200 μ m with a view point of maintaining the stretchability and the strength of the film, and the thickness of the coated thin film is optimally from 10 μ m to several tens μ m.

The dry film-like cosmetic^{material} and the laminate film-like cosmetic material thus obtained scarcely contains water content, and accordingly, ascorbic acids and enzymes which are extremely unstable in an aqueous system can be present therein stably with no decomposition and deactivation with lapse of time. When the film-like cosmetic material or the laminate film-like cosmetic material is used, water or lotion is applied on a face, and then the cosmetic material is applied to the face while dividing it into a predetermined shape. In this case, the thin film containing

ascorbic acids or enzymes is dissolved by the water content of the water ^{or} ~~in~~ the lotion, and the blended ascorbic acids or the enzymes exhibit predetermined effects.

Examples of the typical blending amount and a method of the present invention will be shown below.

Example 1

Dry film-like cosmetic material containing ascorbic acids

20 parts by weight of α -1,6-maltotriose was dispersed in 80 parts of water, heated up to 60°C and completely dissolved, and then cooled and maintained slowly to lower than 40°C. A solution was prepared separately by dissolving 0.2 parts by weight of an ascorbic acid in 20 parts of water, and the solution was mixed into the base agent little by little to obtain a paste-like composition. Then, the paste-like composition was flown on a stainless steel belt or drum, then dried under a reduced pressure at about lower than 40°C to obtain a dry film-like cosmetic. The obtained dry film-like cosmetic material contained an ascorbic acid at a ratio of 1% based on the dried film. The film thickness was controlled by the resin content in the base agent and the viscosity varied depending on the molecular weight of the resin itself.

Example 2

Dry film-like cosmetic material containing lipase

5 parts by weight of α -1,6-maltotriose was dissolved in 95 parts by weight of water. A solution was prepared separately by dissolving 0.005 parts of lipase in 10 parts of water, and the solution was mixed in the base agent little by little to obtain a paste-like composition. The succeeding procedures were conducted in the same manner as in Example 1 to obtain a dry film-like cosmetic material. The obtained dry film-like cosmetic material contained lipase at a ratio of 0.1% based on the dry film.

Example 3

Laminate film-like cosmetic material containing sodium ascorbate and protease

15 parts of α -1,6-maltotriose was dispersed in 85 parts of water, heated at 60°C and completely dissolved, and cooled and maintained to lower than 40°C. A solution was prepared separately by dissolving 0.1 parts of sodium ascorbate and 0.02 parts of protease in 20 parts of water, and the solution was mixed into the base agent little by little to obtain a paste-like composition. Then, the paste-like composition was uniformly coated at a thickness of 80 μ m on a polyester support film to which a slight amount of silicon type peeling agent was coated, by a knife coating or a roll-coating method. Then, it was dried slowly to lower than 40°C, under a reduced pressure to obtain a laminate film-like cosmetic material.

Since the dry film-like cosmetic material or the laminate film-like cosmetic obtained in the present invention is formed by using a method of enclosing ascorbic acids or enzymes which are unstable to water in a water soluble polymer material which scarcely contains water, the cosmetic material has extremely high stability, and since it can be used while being divided in a predetermined size, it is extremely convenient.

Comparative data for the stability in a case of using the dry film-like cosmetics blended with ascorbic acids or enzymes according to the present invention and in a case of using only ascorbic acids or enzymes are given below. As the test method, the dry film-like cosmetic (Example 1) and an aqueous solution each blended with the same amount (1% concentration) of ascorbic acid were compared, and a dry film-like cosmetic (Example 2) and an aqueous solution each blended with the same amount of enzyme (0.1% concentration) were compared with respect to their ascorbic acid decomposition rate and lipase deactivation rate after leaving them for 2 weeks at 40°C. In this case, the ascorbic acid decomposition rate was measured by the remaining amount of the ascorbic acid by using a high speed liquid chromatography, and the lipase deactivation rate was measured by measuring the amount of free fatty acids having an olive oil as a substrate using a gas chromatography. The values were

obtained by reversely calculating the measured values.

Table 1 Data on comparison of stability of ascorbic acid and enzyme

	Decomposition rate		Deactivation rate
Aqueous solution of 1% ascorbic acid	60%	Aqueous solution of 0.1% lipase	26%
Dry film-like cosmetic material of Example 1	3%	Dry film-like cosmetic material of Example 2	5%

As is apparent from Table 1, the stability of the blend-
ed ascorbic acid and enzyme is extremely high in the film-
like cosmetic material obtained in the present invention.

As described above, the dry film-like cosmetic material
and the laminate film-like cosmetic material according to
the present invention are such a cosmetic material in which
the stability of the ascorbic acids or enzymes blended
therein is extremely high and can exhibit their effect
sufficiently, and is an extremely excellent cosmetic materi-
al also from such a view point that users can divide it into
a predetermined size upon use.

⑤ Int. Cl.³
A 61 K 7/00

識別記号

庁内整理番号
7306-4C

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月15日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 乾燥性膜状化粧品及び積層膜状化粧品

横浜市神奈川区高島台27番地の
1 ポーラ化成工業株式会社横浜
研究所内

⑮ 特 願 昭57-99643

⑯ 出 願 昭57(1982)6月10日

⑰ 発 明 者 志賀拓夫

⑱ 出 願 人 ポーラ化成工業株式会社
静岡市弥生町648番地

明 細 書

1. 発明の名称

乾燥性膜状化粧品及び積層膜状化粧品

2. 特許請求の範囲

1. 皮膚形成能を有する水溶性高分子と水とを主剤とする基剤中に薬用成分又は美肌成分のうち少なくとも一種あるいは二種以上を配合したペースト状組成物を薄膜化し、乾燥させてなる皮膜の厚さが10 μ ~1mmである乾燥性膜状化粧品。
2. 皮膚形成能を有する水溶性高分子と水とを主剤とする基剤中に、アスコルビン酸類もしくは酵素から選択される薬用成分又は美肌成分のうち少なくとも一種あるいは二種以上を配合したペースト状組成物を保持体に薄膜を形成せしめるように均一塗布し、乾燥させてなる厚さ50 μ ~200 μ の積層体とすることを特徴とする積層膜状化粧品。
3. 水溶性高分子が α -1,6-マルトトリオースである特許請求の範囲第1項記載の乾燥性

膜状化粧品及び特許請求の範囲第2項記載の積層膜状化粧品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な化粧品、更に詳しくは、アスコルビン酸類、酵素等の薬用成分又は美肌成分を安定化した状態で配合してなる乾燥性膜状化粧品及び積層膜状化粧品に関するものである。

従来アスコルビン酸は熱や光に対して極めて不安定で、酸化され易く、化粧料の基剤成分に使用しても経時でV₀活性を失ない、本来的な効果を發揮し得ない。特に水分を多量に含有する化粧料において、その傾向は著しく、分解による異変や異臭を生じ製品として望ましいものではない。この為、高級脂肪酸やリン酸等の各種誘導体化による安定化が試みられているものの未だ十分に目的を達し得ていないのが現状である。また一部には粉末分包化され安定化を図る試みも見られるが、これも使用時に、水、化粧水との混ぜ合わせの動作を必要とし、甚だ煩雑であり好適なものとはいえない。また酵素につ

いても同様に、熱に対する安定性、pH領域の制限等があり、通常の化粧品中において容易に失活し易い。この改良として一部マイクロカプセル化した形態があるが、これとても他の化粧品原料の存在下では失活し易くとても化粧品に使える状態では示さない。

本発明者は、上記の如き、アスコルビン酸類や酵素の安定性における欠点を解決すると共に、使い易い形態を具備した新規な乾燥性膜状化粧品及び複層膜状化粧品を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、皮膚形成能を有する水溶性高分子と水とを主剤とする基剤中に、薬用成分又は美肌成分のうち少なくとも一種あるいは二種以上を配合したペースト状組成物を薄膜化し、乾燥させてなる皮膚の厚さが $10\mu\sim 1mm$ である乾燥性膜状化粧品に関するものである。

さらに本発明は、皮膚形成能を有する水溶性高分子と水とを主剤とする基剤中に、アスコルビン酸類もしくは酵素から選択される薬用成分又は美肌成分のうち少なくとも一種あるいは二

- 3 -

また、基剤中に配合される薬用成分又は美肌成分としては、アスコルビン酸類、更に詳しくはアスコルビン酸、アスコルビン酸のナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の塩、アスコルビン酸の2位または3位水酸基のリン酸、酢酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の各エステル誘導体が挙げられ、溶解もしくは分散と言う形で配合され、また酵素については、タン白分解酵素としてのプロテアーゼ、加水分解酵素としてのリパーゼ等が挙げられる。

前記選択されたアスコルビン酸類または酵素は、アスコルビン酸類の1種または2種以上単独もしくは、酵素の1種または2種以上単独でも良く、又はアスコルビン酸類の1種または2種以上と酵素の1種または2種以上との組合せによつても配合し得る。配合量としては、最終的な含有量が、アスコルビン酸類については、効果面を考慮して乾燥皮膚に対し $0.1\sim 10\%$ の範囲で可能であるが、最適効果発現量を勘案す

- 4 -

4種以上を配合したペースト状組成物を保持体に薄膜を形成せしめるように均一に塗布し、乾燥させてなる厚さ $50\mu\sim 200\mu$ の複層体とすることとを特徴とする複層膜状化粧品に関するものである。

本発明に適用される水溶性高分子である賦形剤としては、デンプン類、マンナン、ガラクトン、アルギン酸ソーダ、デキストラン(α-1,6-グリコシド)、α-1,6-マルトトリオース、ゼラチン、カゼイン等に代表される天然水溶性高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等に代表される半合成水溶性高分子、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンオキサイドに代表される合成水溶性高分子があるが、賦形剤自身の水への低温での溶解性、基剤中でのアスコルビン酸類、酵素の分散安定性、賦形剤自体の安全性及び薄膜化時の皮膚形成能等を考慮してα-1,6-マルトトリオースが好適である。

- 5 -

れば乾燥皮膚に対して、 $0.5\sim 2\%$ の範囲が無駄がなく、且つ効果的であり好ましいものである。また酵素については同様に乾燥皮膚に対して $0.01\sim 3\%$ が効果を有する範囲として配合可能であるが、通常化粧品としては乾燥皮膚に対して $0.02\sim 0.5\%$ の範囲が好ましい。

前記選択された、アスコルビン酸類、及び酵素の適用量は、同じく前記水溶性高分子群から選択された賦形剤と水とを主剤とする基剤中に、溶解もしくは分散され、ペースト状組成物を得る。この時、賦形剤と水との配合比率は、賦形剤 $1\sim 50\%$ に対し水 $99\sim 50\%$ が可能であるが、粘度、皮膚形成時の取扱い易さ等を考慮して、賦形剤 $5\sim 25\%$ に対し、水 $95\sim 75\%$ の比率が好ましい。得られたペースト状組成物は、流延法等により薄膜化され、約 40°C 以下で、減圧下乾燥される。ここで得られる薄膜の厚みは、屈伸性を維持し、なおかつ膜強度を考慮して $10\mu\sim 1mm$ のものが好ましい。同様にペースト状組成物を、紙、グラシン、ポリエチレン、ポリプロピ

レン、ポリエステル、~~ポリメタクリレート~~アセチルセルロース等のいずれかを基材とする柔軟な保持体上に、ペーパーキャスト法、ダイブコート法、ロールコート法、ナイフコート法等に代表される塗布法により、均一塗布し約40℃以下で減圧下乾燥し、薄膜を形成させる。この時保持体の厚みとしては、柔軟性を維持させ、また膜強度を考慮して、50 μ ~200 μ のものが好ましく、さらに塗布薄膜の厚みとしては10 μ ~数十 μ が最適である。

前記の様にして得られた乾燥性膜状化粧料、及び積層膜状化粧料中には、程んど水分を含まず、従つて水系において非常に不安定なアスコルビン酸類や酵素は、経時によつても程んど分解、失活などせず安定に存在し得るものである。また使用時においては、顔面等には、水または化粧水等を塗布後、前記膜状化粧料、または積層膜状化粧料を必要に応じて任意の形に分割し、顔面等には貼り付ける。この時、水または化粧水中の水分により、アスコルビン酸類または酵素

- 7 -

を含む薄膜部が溶解し、配合されていたアスコルビン酸類または酵素が所望の効果を発揮する。

次に本発明の代表的配合量及び方法の実例を示す。

実施例1 アスコルビン酸を含有する乾燥性膜状化粧料

α -1,6-マルトトリオース20部を水80部に分散し、これを60℃まで加熱、完全に溶解し、これをゆつくりと40℃以下まで冷却維持した。これとは別にアスコルビン酸0.2部を水20部に攪拌溶解した溶液を調製し、これを前記基剤中に少量ずつ混合し、ペースト状組成物を得た。次にこのペースト状組成物をステンレスのベルトまたはドラム上に流し、次いで約40℃以下で減圧下乾燥し、乾燥性膜状化粧料を得た。ここで得られた乾燥性膜状化粧料中には、アスコルビン酸が乾燥皮膜に対して1パーセントの割合で含まれる。また膜厚の調節は、基剤中の樹脂含有率、及び樹脂自体の分子量に由来する粘度調節によりコントロールされる。

- 8 -

実施例2 リパーゼを含有する乾燥性膜状化粧料

α -1,6-マルトトリオース5部を水95部に溶解した。これとは別に0.005部のリパーゼを水10部に溶解した溶液を調製し、これを前記基剤中に少量ずつ混合し、ペースト状組成物を得た。以後実施例1と同様の方法にて乾燥性膜状化粧料を得た。得られた乾燥性膜状化粧料中には、乾燥皮膜に対して0.1パーセントの割合でリパーゼを含む。

実施例3 アスコルビン酸ナトリウム及びプロテアーゼを含有する積層膜状化粧料

α -1,6-マルトトリオース15部を水85部に分散し、60℃に加熱、完全に溶解し、これを40℃以下に冷却維持した。これとは別に、アスコルビン酸ナトリウム0.1部及びプロテアーゼ0.02部を水20部に溶解した溶液を調製し、これを前記基剤中に少量ずつ混合し、ペースト状組成物を得た。次にこのペースト状組成物を、厚さ80 μ 、少量のシリコン系剥離剤

- 9 -

を塗布したポリエステル保持膜上に、ナイフコッター、またはロールコッターを用いて均一に塗布した。次いで40℃以下、減圧下、ゆつくりと乾燥され、積層膜状化粧料を得た。

本発明によつて得られる乾燥性膜状化粧料または積層膜状化粧料は水分を程んど含まない水溶性高分子基材中に、水に対して不安定なアスコルビン酸類や酵素を閉じ込める方法である為、安定性が極めて高く、また使用時においては任意の大きさとして使用し得る為、極めて簡便である。

次に本発明に係るアスコルビン酸類または酵素配合の乾燥性膜状化粧料とアスコルビン酸類または酵素単独での安定性の比較データを示す。試験方法として、アスコルビン酸類については、同量(1g濃度)で配合された乾燥性膜状化粧料(実施例1)及び水溶液、酵素については、同量(0.1g濃度)で配合された乾燥性膜状化粧料(実施例2)及び水溶液について、40℃、2週間放置後のアスコルビン酸分解率及びリパ

- 10 -

「剛形化された化粧料であり、また使用者が所望の大きさに分削して使用できる点で極めて簡便性に優れた化粧料である。

特許出願人 ボーラ化成工業株式会社

ーゼ失活率について比較した。ここでアスコルビン酸分解率については高速液体クロマトグラフィーを用いたアスコルビン酸残存量の測定、またリパーゼ失活率については、オリーブ油を基質として得られる遊離脂肪酸量をガスクロマトグラフィーを用いて測定し、得られた測定値より逆算出した。結果を表1に示す。

表 1 アスコルビン酸、酵素安定性比較データ

	分 解 率		失 活 率
1%アスコルビン酸水溶液	60%	0.1%リパーゼ水溶液	26%
実施例1乾燥性膜状化粧料	3%	実施例2乾燥性膜状化粧料	5%

表1より明らかな様に、本発明において得られた膜状化粧料においては、配合されたアスコルビン酸、酵素の安定性は極めて高い。

前記の如く、本発明による乾燥性膜状化粧料、積層膜状化粧料においてはそこに配合されたアスコルビン酸類、酵素の安定性は極めて高く、しかも使用時には充分に効果を発揮し得る様に